

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Laid-Open Publication (A)

(11) Patent Laid-Open Publication No. 2003-77545  
(P2003-77545A)

5 (43) Date of Laid-Open Publication: March 14, 2003

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> ID Code FI Theme Code (Reference)  
H 01 M 10/40 H 01 M 10/40 Z 5H 029

B

Request for Examination: Not requested

10 Number of Claims: 3

OL (Total pages: 7)

(21) Patent Application No. 2001-358773 (P2001-358773)

(22) Filing Date: November 26, 2001

15 (31) Priority Number: Patent Application No. 2001-182790  
(P2001-182790)

(32) Priority Date: June 18, 2001

(33) Priority Country: Japan (JP)

(71) Applicant: 000004282

Japan Storage Battery Co., Ltd.

20 1 Kisshoin-Nishinosho-Inobaba-cho,  
Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto

(72) Inventor: Shinya Kitano

c/o Japan Storage Battery Co., Ltd.

25 1 Kisshoin-Nishinosho-Inobaba-cho,  
Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto

(72) Inventor: Masahiro Tagawa

c/o Japan Storage Battery Co., Ltd.

1       Kisshoin-Nishinosho-Inobaba-cho,  
Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto

(74) Attorney:     Masaki Kawasaki, Patent Attorney

5     File Forming Term (Reference)

5H029   AJ14   AK03   AL07   AM03   AM05  
          AM07   BJ12   BJ14   BJ22   CJ02  
          CJ03   CJ07   CJ13   DJ02   DJ04  
          HJ14

(54) [Title of the Invention]

Manufacturing Method of Non-Aqueous Electrolyte  
Battery

5 (57) [Abstract]

[Problem] To provide a manufacturing method for an easily  
manufactured non-aqueous electrolyte battery which can be  
rapidly impregnated with an electrolytic solution, by  
impregnating polymer films 4 formed on both sides of  
10 separators 3 with electrolytic solution and then applying heat  
and pressure to bond a positive electrode 1 and a negative  
electrode 2.

[Means of Solution] The manufacturing method  
comprises: a polymer film forming process for forming a  
15 polymer film 4 on both sides of a separator 3; an electricity  
generating element manufacturing process for manufacturing  
an electricity generating element by laminating positive  
electrodes, negative electrodes and separators obtained in the  
polymer film forming process; a battery manufacturing  
20 process for manufacturing batteries by storing the electricity  
generating element in a battery case, injecting electrolytic  
solution into the battery case, and sealing; and a compressing  
process for heating and then cooling the battery while  
applying compression to the battery case at least during  
25 cooling.

[Patent Claims]

1. A manufacturing method for a non-aqueous electrolyte battery, comprising:

5 a polymer film forming process for forming a polymer film on both sides or one side of a separator;

an electricity generating element manufacturing process for manufacturing an electricity generating element by laminating positive electrodes, negative electrodes and separators obtained in the polymer film forming process;

10 a battery manufacturing process for manufacturing batteries by storing the electricity generating element in a battery case, injecting electrolytic solution into the battery case, and sealing; and

15 a compressing process for heating and then cooling the battery while applying compression to the battery case at least during cooling.

2. The manufacturing method for a non-aqueous electrolyte battery according to claim 1, where in the compressing process, the battery manufactured in the battery manufacturing process is heated and then cooled, and  
20 compression is applied to the battery case during heating and cooling.

3. The manufacturing method for a non-aqueous electrolyte battery according to claim 1 or 2, where in the compressing process, the maximum temperature of the  
25 electricity generating element during heating is at least 60°C

and not more than 100°C.

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

5 [Technical Field to which the Invention Pertains] The present invention relates to a manufacturing method for a non-aqueous electrolyte battery such as a polymer battery or the like.

[0002]

10 [Prior Art] Polymer batteries are non-aqueous electrolyte batteries wherein positive and negative electrodes are separated by a separator if necessary, and polymer films impregnated with electrolytic solution are bonded and integrated. Conventional manufacturing methods for these  
15 polymer batteries are shown below.

[0003] In the first manufacturing method, a polymer material is first dissolved in solvent and applied to the surfaces of the positive and negative electrodes and/or the separator, and these positive and negative electrodes are  
20 overlaid with the separator in between, and then rolled to produce an electricity generating element. Next, this electricity generating element is dried to evaporate off the solvent and form a polymer film which bonds between the electrodes and the separator. Furthermore, this electricity  
25 generating element is stored in a battery case and then injected with electrolytic solution in order to impregnate the

electrolytic solution into the polymer films between the electrodes and separator to form a polymer battery.

[0004] In a second manufacturing method, an electricity generating element is manufactured by positioning a polymer film in between positive and negative electrodes to laminate or roll them. Next, the polymer film is melted by heating the electricity generating elements to create a polymer film which bonds between the electrodes. Furthermore, this electricity generating element is stored in a battery case and injected with electrolytic solution in order to impregnate electrolytic solution into the polymer film between the electrodes to form a polymer battery. Note, in this case a separator may also be provided between the electrodes.

[0005] In a third manufacturing method (disclosed in Japanese Patent Application Laid Open No. H10-255849), a polymer film impregnated with electrolytic solution is positioned between positive and negative electrodes on the surface of a supporting member, or a polymer film impregnated with electrolytic solution is formed on the surface of either the positive or negative electrode and then overlaid with the other electrode, and these are laminated or rolled to form an electricity generating element. Next, the polymer film or polymer film is partially melted and bonded between the electrodes by heating and compressing the electricity generating element, which is then stored in a battery case to form a polymer battery.

[0006]

[Problem to be Solved by the Invention] However, with the conventional first manufacturing method or second manufacturing method, the electrolytic solution is  
5 impregnated after bonding of the polymer film between the positive and negative electrodes, and the broad surfaces of the polymer film are tightly bonded without gaps to the surface of the electrodes which laminated or rolled, so the electrolytic solution can only penetrate through the side region of the  
10 polymer film which is exposed from between the electrodes. Therefore, a long time will be required until the electrolytic solution has spread to the center region of the polymer film and is impregnated into the whole layer, and subsequent processes such as preliminary charging or the like cannot be  
15 performed, so there are problems with poor productivity for this battery. In other words, as shown in the example of Fig. 4, with the first and second manufacturing methods, when electrolytic solution is injected after a positive electrode 1 and a negative electrode 2 are bonded by a polymer film 4  
20 which was coated onto both surfaces of a separator 3, the electrolytic solution can only permeate into the side region of the polymer film 4 which is exposed between the positive electrode 1 and the negative electrode 2 which are formed laminated or rolled, as shown by Arrow A in the figure.  
25 Furthermore, active material combinations of the positive electrode 1 and negative electrode 2 can similarly only be

permeated by the electrolytic solution from the sides.

[0007] Furthermore, with the third conventional manufacturing method, a polymer film which has become gelatinous by being impregnated with electrolytic solution is transported and positioned between the electrodes, or an electrode formed with a gelatinous polymer film which has been impregnated with electrolytic solution is transported and overlaid by another electrode, and formed into a multilayer structure which is then rolled, but this operation is not easy, and there are problems with difficulty in manufacturing. Moreover, the injection quantity of electrolytic solution is determined by the polymer film and the amount of permeation into the polymer film, so there are problems in that a fixed quantity of electrolytic solution cannot be injected. Furthermore, separators are not positioned between the electrodes, so there will be problems with internal short circuits readily occurring in the battery.

[0008] With the foregoing in view, an object of the present invention is to provide a manufacturing method for an easily manufactured non-aqueous electrolyte battery wherein the electrolytic solution will rapidly permeate, by injecting the electrolytic solution and then applying heat and compression to bond the electrodes with a polymer film.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The manufacturing method of the non-aqueous electrolyte battery of claim 1



comprises:

a polymer film forming process for forming a polymer film on both sides or one side of a separator;

5 an electricity generating element manufacturing process for manufacturing an electricity generating element by laminating positive electrodes, negative electrodes and separators obtained in the polymer film forming process;

10 a battery manufacturing process for manufacturing batteries by storing the electricity generating element in a battery case, injecting electrolytic solution into the battery case, and sealing; and

a compressing process for heating and then cooling the battery while applying compression to the battery case at least during cooling.

15 [0010] With the invention of claim 1, in the electricity generating element manufacturing process, the laminating and rolling of the electricity generating element is performed while the polymer film is formed on only the surface of the electrode or separator, so a gap is formed between the  
20 electrode or the separator and the polymer film. For instance, if polymer film is formed on both surfaces of the separator, a gap will occur between this polymer film and the positive and negative electrodes, and if the polymer film is formed on both surfaces of the positive and negative electrodes, a gap will  
25 formed between the polymer film and a separator. Furthermore, even if the polymer film is formed on all

surfaces of the positive and negative electrodes and the separator, gaps will form between these polymer films. Furthermore, in the battery manufacturing process, electrolytic solution is injected into the electricity generating element, so the electrolytic solution will permeate into the center of the electric generating element by capillary action along all of the gaps between the polymer film and the electrodes or the like, and will rapidly permeate into the inside from the whole surface of the polymer film and the electrodes. In this manner, the polymer film which has been permeated with electrolytic solution will swell and be partially melted by the heating and compression of the battery case itself in the heating and compressing process, and therefore the electrodes or the like can be bonded together and the gaps can be filled in. Furthermore, this heating and compressing process is performed while the battery case is sealed, so even if the electrolytic solution or the like produces gases during heating, those gases will not escape to the outside and manufacturing can be safely performed. Note, this polymer film is compressed after swelling and partially melting by heating, so compressing the battery case at least during cooling will be sufficient.

[0011] Moreover, the electrodes and separator are overlaid and rolled while the polymer film is not impregnated with electrolytic solution, so there will not be manufacturing difficulties as in the case where a gelatinous polymer film is

handled. Furthermore, a prescribed quantity of electrolytic solution can be injected into the battery case, so variation of the injection quantity of electrolytic solution can be eliminated. Furthermore, a separator is established between the electrodes, so internal shorting of the battery will not readily occur.

[0012] With the non-aqueous electrolyte battery manufacturing method of claim 2, in the compressing process, the battery manufactured in the battery manufacturing process is cooled after heating, and compression is applied to the battery case during heating and during cooling.

[0013] With the invention of claim 2, compression is applied to the battery case during the heating and compressing process not only during cooling, but from the time of heating, so gaps between the polymer film and the electrodes or the like can positively be filled and bonded.

[0014] In the non-aqueous electrolyte battery manufacturing method of claim 3, during the compressing process, the maximum temperature of the electricity generating element during heating is at least 60°C and not more than 100°C.

[0015] With the invention of claim 3, the heating temperature during the heating and compressing process is within a range of 60°C to 100°C, so the polymer film will be heated to an optimum temperature for swelling and partially melting, and can be bonded to the electrodes or the like.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Preferred embodiments of the present invention will be described below while referring to the drawings.

5 [0017] Fig. 1 shows a preferred embodiment of the present invention, and is a partially enlarged vertical cross-section diagram of an electricity generating element with positive electrodes and negative electrodes laminated via a separator with polymer film on both sides. Note,  
10 components and materials with similar function to that of the conventional example shown in Fig. 4 are assigned the same numbers.

[0018] This embodiment describes a multilayer polymer battery. As shown in Fig. 1, the electricity generating  
15 element of this polymer battery is obtained by laminating positive electrodes 1 and negative electrodes 2 via a separator 3. The positive electrode 1 has a positive electrode compound material 1b containing a positive electrode active material such as lithium cobalt oxide or lithium manganate  
20 supported on both sides of a positive electrode substrate 1a such as aluminum foil or the like, and the negative electrode 2 has a negative electrode compound material 2b containing a negative electrode active material such as graphite or the like supported on both sides of a negative electrode substrate 2a  
25 such as copper foil or the like. Furthermore, the separator 3 is a polyolefin film which has a porous structure.

[0019] For the polymer battery manufacturing method of this embodiment, the case where polymer film 4 is formed on both sides of the separator 3 will be described. The polymer film 4 is a resin layer made of polymer materials such as polyvinylidene difluoride (PVDF), polyhexafluoropropylene (PHFP) or polytetrafluoroethane (PTFE) or any copolymer thereof, as well as polyacrylonitrile (PAN) styrene-butadiene rubber, acrylic resin, or polyester type resin or the like, and these materials are preferably formed to have porosity. These polymer films 4 are formed by dissolving the polymer material in solvent, which is then applied to the surface of the separator 3, and then evaporating off the solvent (polymer film forming process).

[0020] The electricity generating element is produced by placing a separator 3 formed with a polymer film 4 between each of the positive electrodes 1 and negative electrodes 2 to make a multilayer structure (electricity generating element manufacturing process). At this time, the polymer film 4 on both sides of the separator 3 is dried by evaporating off the solvent, so handling during production will not be inconvenient. In the electricity generating element manufacturing process, the positive electrode 1 and the negative electrode 2 are simply overlaid with the separator 3 therebetween, so a small gap will occur between the positive electrode 1 or the negative electrode 2 and the polymer film 4 as shown in the figure.

[0021] The electricity generating element is stored in a battery case not shown in the drawings, and electrolytic solution is injected into the battery case before sealing (battery manufacturing process). The battery case may be assembled by welding, bonding, or thermal bonding a lid on to a battery can or battery container made from metal or plastic or the like, or a sack may be formed from a laminate film made by laminating a resin film onto both sides of a metal foil, and the opening sealed using thermal bonding or the like. The electrolytic solution is a non-aqueous electrolytic solution with lithium ions or the like dissolved in an organic solvent. This electrolytic solution is normally injected at ambient pressure. Furthermore, permeation of the electrolytic solution can be promoted by placing the battery case in a near vacuum condition after injecting the liquid. The battery case which holds the electricity generating element and is injected with electrolytic solution is sealed inside by sealing the liquid injection opening of the lid or laminate film or the like. Note, in the battery manufacturing process, the electricity generating element may be pre-charged by charging the electricity generating element to 3.6 V per cell or higher after injecting the electrolytic solution. If this pre-charging is performed, a skin will positively be formed on the negative electrode 2 prior to bonding with the polymer film 4, so the cycle properties of the battery can be increased and the stability can be improved.

However, this pre-charge may produce gases, and is therefore preferably performed prior to closing the battery case.

[0022] When the electrolytic solution is injected into the battery case in the battery manufacturing process, the electrolytic solution will permeate not only from the edges of the polymer film 4 which are exposed between the positive electrode 1 and the negative electrode 2 as shown by the arrow A in Fig. 1, but will also permeate into the layer from the whole surface of the polymer film 4 into the center region of the electricity generating element by capillary action and permeation into the gaps between the polymer film 4 and the positive electrode 1 or negative electrode 2 as shown by arrow B in Fig. 1. Furthermore, the electrolytic solution will similarly permeate from the whole surface and the edges into the positive electrode compound material 1b of the positive electrode 1 and the negative electrode compound material 2b of the negative electrode 2.

[0023] A polymer battery which has been manufactured in the battery manufacturing process is temporarily heated and then cooled while compression is applied to the battery case at least during cooling (heating and compressing process). When the polymer battery is heated, the polymer film 4 of the electricity generating element which is stored in the battery case will swell and partially melt, and when cooled, this polymer film 4 will return to a solidified or gelatinous state. Furthermore, if compression is applied to

the battery case during this cooling, the polymer film 4 which has swelled and partially melted will bond tightly to the surface of the opposing positive electrode 1 or negative electrode 2, and will adhere when returning to the solidified or gelatinous state. If a multilayer electricity generating element is used as with this embodiment, the compression on the battery case will preferably be performed by compressing on both sides in the multilayer direction. Furthermore, for the case of a rolled electricity generating element, compression is preferably applied in the center axial direction of the whole circumferential surface. Note, compression may be applied to the battery case not only during cooling, but also during heating. If pressure is applied during heating as well, the polymer film 4 which has melted and softened under heating can be pressed onto the surface of the positive electrode 1 or the negative electrode 2, so gaps therebetween can positively be filled and bonding can be performed.

[0024] Heating during the heating and compressing process is optimally performed so that the maximum temperature of the whole electricity generating element of the polymer battery is within a range between 60°C and 100°C. If the heating temperature is below 60°C, the polymer film 4 will not melt to a degree which will sufficiently bond. In contrast, if the heating temperature exceeds 100°C, the polymer film 4 will do melt too much, and if the polymer film 4 is porous, the porous properties will be lost and there is a



possibility that the polymer film will melt and exude from between the positive electrode 1 and the negative electrode 2. Moreover, if the temperature is too high, gases will be produced by the polymer film 4 and the electrolytic solution or the like and there will be problems with swelling or the like of the battery case. Furthermore, an appropriate heating time is between 5 minutes or longer and less than 5 hours in order to achieve positive and sufficient bonding. Furthermore, the temperature rise during heating is preferably at 0.01°C/second or higher, and the temperature drop during cooling is preferably at 0.005°C/second or higher until the 50°C level is reached. If a high temperature condition is maintained for long period of time, the polymer film 4 and the electrolytic solution or the like may degrade and there is a possibility that gases may be generated. However, once the temperature has dropped to 50°C or lower during cooling, bonding will positively be achieved, so the time required for processing can be shortened by rapidly cooling down to temperatures of 50°C or lower.

[0025] As described above, with the polymer battery manufacturing method of the present embodiment, when electrolytic solution is injected into the battery case, the electrolytic solution will permeate into the center region of the electricity generating element through gaps between the polymer film 4 and the positive electrode 1 or negative electrode 2, and therefore the inside region can quickly

become permeated from the whole surface of the polymer film 4 and the positive electrode 1 or negative electrode 2. Therefore, the waiting time for the electrolytic solution to sufficiently permeate into the electricity generating element will be shorter, and therefore productivity of the polymer battery can be increased. Furthermore, this polymer battery is heated in order to bond the polymer film 4 in the heating and compressing process after the battery case has been sealed, so even if gases are generated because of heating of the electrolytic solution or the like, the gases will not be discharged to the outside of the battery case, so manufacturing can be safely performed.

[0026] Moreover, in the electricity generating element manufacturing process, the laminating operation is performed without electrolytic solution being impregnated into the polymer film 4 which is formed on both sides of the separator 3, so there will not be manufacturing difficulties such as the case where gelatinous polymer film 4 is handled. Furthermore, in the battery manufacturing process, a prescribed quantity of electrolytic solution can be injected into the battery case, so variation in the injection quantity of the electrolytic solution can be eliminated. Furthermore, this polymer battery has a separator 3 positioned between the positive electrode 1 and the negative electrode 2, so internal shorting of the battery will not readily occur.

[0027] Note, in the aforementioned embodiment, the

case where the polymer film 4 was formed on the separator 3 was described, but the polymer film 4 may also be formed on one or both of the positive electrode 1 and the negative electrode 2, or may be formed on all of the positive electrode 1, negative electrode 2, and the separator 3.

[0028] Furthermore, in the aforementioned embodiment, a polymer battery with a multiple layer type electricity generating element was described, but a polymer battery with a rolled electricity generating element is similarly possible. Furthermore, this embodiment may be similarly applied to non-aqueous electrolyte batteries other than polymer batteries so long as the battery has an electricity generating element where the positive electrode 1 and the negative electrode 2 which are separated by a separator 3 are bonded by a polymer film 4.

[0029]

[Embodiments] Next, the present invention will be described based on preferred embodiments.

[0030] [Embodiments 1 through 11] A non-aqueous electrolyte secondary battery according to the present invention was made by storing an oval shaped rolled electricity generating element made from a positive electrode plate, a separator, and a negative electrode plate together with a non-aqueous electrolytic solution (omitted from the drawings) in a metal laminate plastic film case made by thermal bonding of a metal laminate plastic film, and the

appearance is shown in Fig. 2. In Fig. 2, 11 represents the electricity generating element, 12 represents the battery case, 13 represents the bonding region of the battery case, 14 represents the positive electrode terminal, and 15 represents the negative electrode terminal.

[0031] The positive electrode active material was a lithium cobalt compound oxide. The positive electrode plate was for maintaining the aforementioned lithium cobalt compound oxide as the active material on the collector. The collector was made from aluminum foil with a thickness of 20  $\mu\text{m}$ . The positive electrode plate was manufactured by mixing 6 wt% PVDF, an adhesive, with 4 wt% acetylene black, a conducting agent, together with 90 wt% of active material, then adding an appropriate quantity of N-methyl pyrrolidone to form a paste, which was then applied to both surfaces of the collector material, and dried.

[0032] The negative electrode plate was manufactured by mixing 92 wt% graphite as the host material with 8 wt% of PVDF as adhesive, and then adding an appropriate quantity of N-methyl pyrrolidone to form a paste which was then applied to both surfaces of a collector, and dried. The collector for the negative electrode plate was copper foil with a thickness of 15  $\mu\text{m}$ .

[0033] The positive electrode plate and the negative electrode plate were compressed and formed such that the positive electrode plate had a thickness of 150  $\mu\text{m}$  and a width

of 48 mm and the negative electrode plate had a thickness of 160  $\mu\text{m}$  and a width of 49 mm, lead terminals were then welded on the positive electrode plate and the negative electrode plate to obtain the positive electrode plate and negative electrode plate for the non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention.

[0034] The separator was formed by applying 5  $\mu\text{m}$  of a porous PVDF-HFP copolymer film to both surfaces of the 20  $\mu\text{m}$  thick polyethylene microporous film. The method for forming the porous PVDF-HFP copolymer onto the surface of the polyethylene microporous film was to apply PVDF-HFP dissolved in an NMP solution onto a polyethylene microporous film, and then making porous by immersing in pure water to remove the NMP in the polymer solution and replaced with pure water. Finally, a polyethylene microporous film with a porous PVDF-HFP copolymer film on the surface was obtained by drying at 60°C. The applied quantity of porous PDVF-HFP copolymer was 10 g/m<sup>2</sup>.

[0035] These positive electrode plates or negative electrode plates and separators were overlaid in a positive electrode - separator - negative electrode - separator order, around a rectangular shaped polyethylene core at the center, and rolled in an elongated spiral shape around the core such that the long end was parallel to the rolling center axis of the electricity generating element, to form an electricity generating element with the size of 50 x 35 x 3 mm.

[0036] Furthermore, the insulation region of the electrode with a length appropriate for the electrode width was attached to the region of the electricity generating element side wall which was parallel to the rolling center axis using ethylene tape to stop unwinding, in order to secure the electricity generating element roll.

[0037] The oval-shaped rolled electricity generating element was stored in the concave side of a metal laminate resin film case which had been previously deep squeeze processed, the lead terminal side and one of the lateral sides were heat bonded to form a bag shape, and a quantity of electrolytic solution which would sufficiently moisten the electrodes and the separators without leaving free electrolytic solution outside of the electricity generating element was vacuum injected through the opening in the case which had not been bonded.

[0038] The electrolytic solution was a 6:4 (volumetric ratio) mixture of diethylene carbonate and ethylene carbonate containing 1 mole/liter of  $\text{LiPF}_6$ .

[0039] Later, the opening in the metal laminate resin film was sealed by thermal bonding while applying a vacuum.

[0040] The batteries obtained were left for 30 minutes in a temperature chamber at various temperatures while being compressed by the compression forces shown in Table 1 using the battery compression fixture shown in Fig. 3. Note, in Fig. 3, 21 represents a battery, 22 represents a compression

spring, and 23 represents an SUS plate. Later, the batteries were cooled to room temperature for 30 minutes while compressed by the compression forces shown in Fig. 1. As shown above, non-aqueous electrolyte secondary batteries A1 through A11 were produced with a rated capacity of 500 mAh according to the present invention.

[0041] [Embodiment 12] Embodiment 12 is a non-aqueous electrolyte secondary battery produced by the same component elements and manufacturing method as embodiment 1 except that pressure was not applied during heating and the compressing process and only during cooling was compression performed with a compressive force of 0.1 MPa/cm<sup>2</sup>. This battery is referred to as A12.

[0042] [Comparative Example 1] Comparative example 1 is a non-aqueous electrolyte secondary battery produced by the same component elements and manufacturing method as embodiment 1 except that compression with a compressive force of 0.1 MPa/cm<sup>2</sup> was applied during heating, but compression was not applied during cooling. This battery is referred to as A13.

[0043] [Comparative Example 2] Comparative example 2 is a non-aqueous electrolyte secondary battery produced by the same component elements and manufacturing method as embodiments 1 through 11, except that compression was not applied during cooling or heating. This battery is referred to as A14.

[0044] [Comparative Example 3] The manufacturing method for comparative example 3 is shown below. The positive and negative electrode plates were the same as those from embodiments 1 through 11. The separator used a polyethylene microporous film. A solution of PVDF-HFP copolymer dissolved in NMP solvent was applied onto the polyethylene microporous film, and then before the polymer solution had dried, the positive electrode plates and the negative electrode plates were overlaid in the order positive electrode plate - separator - negative electrode plate, around a rectangular shaped polyethylene core at the center, and rolled in an elongated spiral shape around the core such that the long end was parallel to the rolling center axis of the electricity generating element. The electricity generating elements obtained were dried for 5 hours at 80°C while compressing with a compressive force of 0.1 MPa/cm<sup>2</sup> using the compression fixture shown in Fig. 3 in order to remove the NMP and bond PVDF-HFP copolymer between the positive electrode plate and the separator and between the negative electrode plate and the separator.

[0045] Similar to embodiment 1, this electricity generating element was stored in a metal laminate resin film case, and after injecting with electrolytic solution, the opening of the metal laminate resin film was sealed to produce the non-aqueous electrolyte battery of comparative example 3. This battery is referred to as B1.



[0046] [Comparative Example 4]

[0047] The manufacturing method for comparison example 4 is shown below. The positive and negative electrode plates were the same as those from embodiment 1.

5 The separator used a PVDF-HFP copolymer porous polymer film. The porous polymer film, the positive electrode plates and the negative electrode plates were overlaid in the order positive electrode plate - separator - negative electrode plate, around a rectangular shaped polyethylene core at the center, and rolled in an elongated spiral shape around the core such that the long end was parallel to the rolling center axis of the electricity generating element. The electricity generating elements obtained were heated to 145°C, which is the melting point of the PVDF-HFP copolymer while compressing with a compressive force of 0.1 MPa/cm<sup>2</sup> using the compression fixture shown in Fig. 3, and after the polymer film had melted, the electricity generating elements were cooled, and thus electricity generating units where the positive and negative electrodes were bonded by a polymer film were obtained.

15 [0048] Similar to embodiment 1, this electricity generating element was stored in a metal laminate resin film case, and after injecting with electrolytic solution, the opening of the metal laminate resin film was sealed to produce the non-aqueous electrolyte battery of comparison example 4. This battery is referred to as B2.

25 [0049] Next, the permeation of the electrolytic solution

and the adhesive properties between the electrodes was confirmed. The non-aqueous electrolyte secondary batteries obtained were disassembled, and checked to confirm if the electrolytic solution had permeated onto the whole surface of the electrodes (electrolytic solution permeation) and if there was adhesion from the polymer film between the positive electrode plate and the separator as well as between the negative electrode plate and the separator (adhesion). The results are shown in Table 1. Furthermore, for comparative examples 3 and 4, disassembly was performed after allowing to set for one hour after sealing so that the time from injection of liquid until the disassembly inspection was performed would be the same as for the embodiments.

[0050] Note, permeation of the electrolytic solution was recorded as X if the area of the electrode not moistened by the electrolytic solution was 20% or higher of the total electrode surface area, recorded as  $\Delta$  if the unmoistened area was less than 20%, but some areas were not moistened, and recorded as O if the entire area was moistened. Furthermore, the adhesion between the electrodes was recorded as X if there was absolutely no adhesion, recorded as  $\Delta$  if there was adhesion to less than 60% of the electrode surface, recorded as O if the adhesion was 60% or higher but less than 90%, and recorded as (O) if the adhesion was 90% or higher.

[0051]

Table 1

Battery Code	Adhesion Method	Heating		Temperature °C	Cooling Pressure MPa/cm <sup>2</sup>	Electrolytic Solution Permeation	Adhesion
		Pressure MPa/cm <sup>2</sup>					
A1	Compression heating	0.1		50	1	O	X
A2	Compression heating	0.1		60	1	O	Δ
A3	Compression heating	0.1		70	1	O	O
A4	Compression heating	0.1		80	1	O	(O)
A5	Compression heating	0.1		90	1	O	(O)
A6	Compression heating	0.1		100	1	O	(O)
A7	Compression heating	0.1		110	1	O	(O)
A8	Compression heating	0.01		90	0.1	O	Δ
A9	Compression	0.03		90	0.3	O	O

	heating								
A10	Compression heating	0.05	90	0.5	0			0	
A11	Compression heating	0.5	90	5	0			(0)	
A12	Compression heating	No pressure	90	1	0			(0)	
A13	Compression heating	0.1	90	No pressure	0			Δ	
A14	Compression heating	No pressure	90	No pressure	0			X	
B1	Solvent removal	--	--	--	X			(0)	
B2	Solvent removal	--	--	--	X			(0)	

From the above results, the manufacturing method of the present invention injects electrolytic solution before bonding the electrodes or the separator to the polymer film, and therefore the electrolytic solution can rapidly permeate into the electricity generating element. Furthermore, favorable adhesion can be obtained by compressing during cooling. Furthermore, the compressive force during compressing is preferably  $0.03 \text{ MPa/cm}^2$  or higher. Furthermore, the heating temperature during compression is preferably  $60^\circ\text{C}$  or higher.

[0052]

[Effect of the Invention] As is clear from the above description, using the non-aqueous electrolyte battery manufacturing method of the present invention, the electrolytic solution is injected prior to bonding of the polymer film to the electrodes and separator, and therefore the electrolytic solution will permeate into the gaps between the polymer film and the electrodes or the like and can quickly permeate into the electricity generating element. Furthermore, heating compression for bonding the polymer film is performed while the battery case is sealed, so there is no possibility of discharging gases and manufacturing can be safely performed.

[0053] Moreover, a prescribed quantity of electrolytic solution can be injected into the battery case, so variation of

the electrolytic solution injection quantity can be eliminated. Furthermore, a separator is located between the electrodes, so internal shorting of the battery will not easily occur.

[Brief Description of the Drawings]

5 Fig. 1 shows a preferred embodiment of the present invention, and is a partially expanded longitudinal cross section diagram of an electricity generating element with positive electrodes and negative electrodes laminated via a separator formed with polymer films on both sides thereof.

10 Fig. 2 shows an embodiment of the present invention and is a diagram showing the appearance of a non-aqueous electrolyte battery.

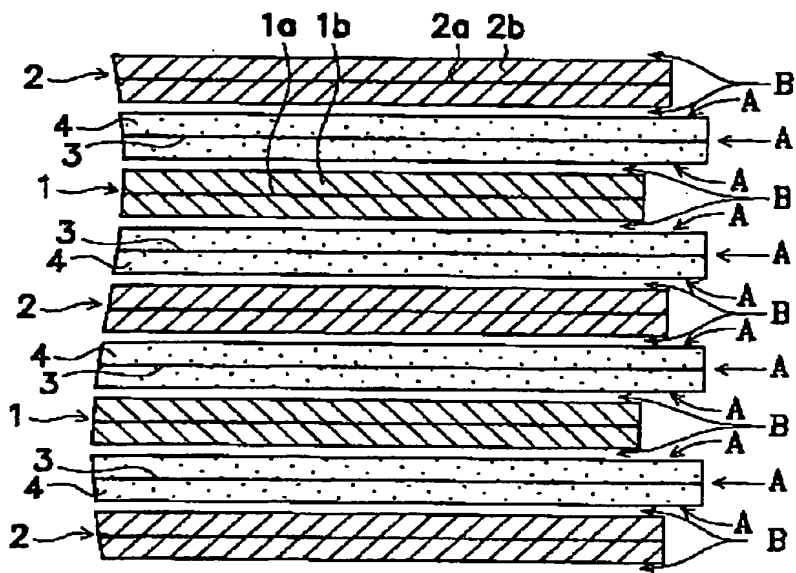
Fig. 3 shows an embodiment of the present invention, and is a diagram showing the battery compressing fixture.

15 Fig. 4 shows a conventional example, and is a partially enlarged vertical cross section diagram of an electricity generating element where positive electrodes and negative electrodes are laminated and bonded via a separator formed with polymer films on both sides thereof.

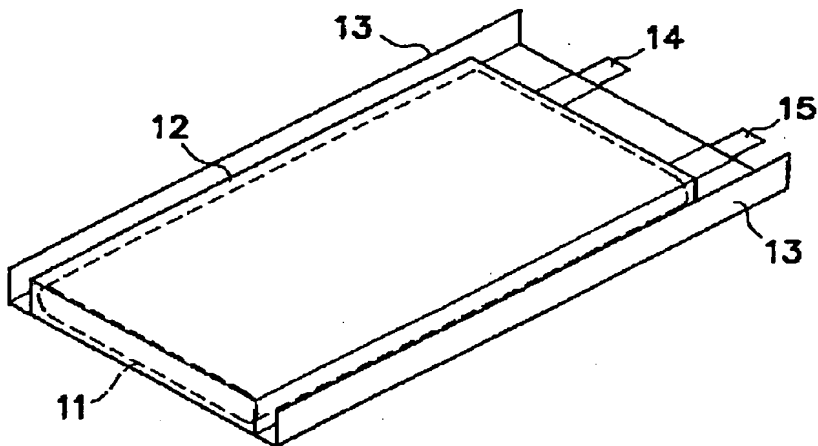
20 [List of Elements]

- 1 positive electrode
- 2 negative electrode
- 3 separator
- 4 polymer film

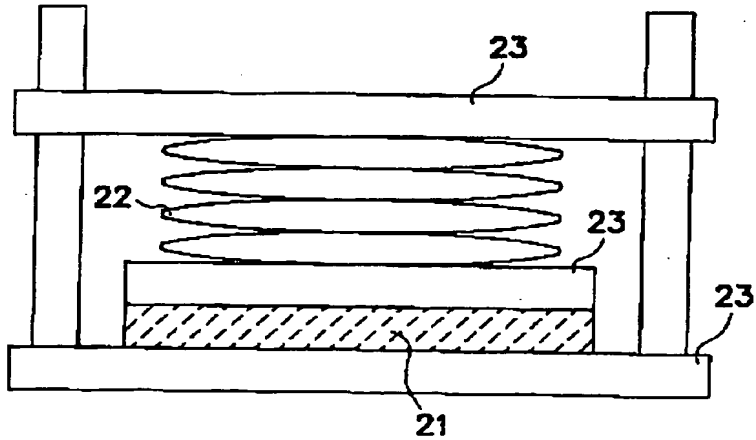
25 [Fig. 1]



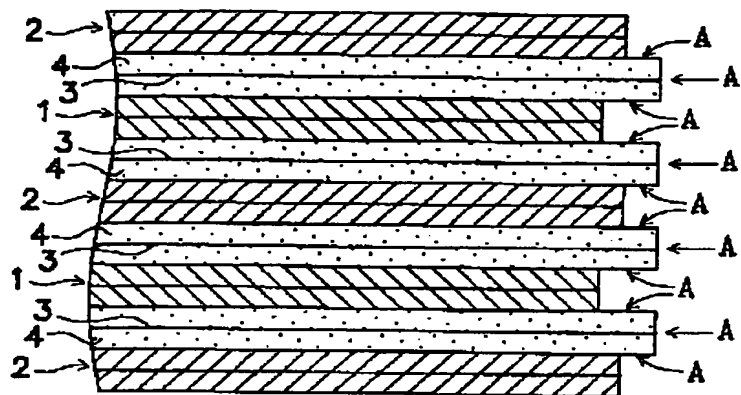
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]





特願 A

特願 US 第  
USP 6535214

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-77545

(P2003-77545A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl.

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テーマコード(参考)

Z 5 H 0 2 9

B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-358773(P2001-358773)

(22) 出願日 平成13年11月26日 (2001.11.26)

(31) 優先権主張番号 特願2001-182790(P2001-182790)

(32) 優先日 平成13年6月18日 (2001.6.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 北野 真也

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

(72) 発明者 田川 昌宏

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

(74) 代理人 100090608

弁理士 河▲崎▼ 眞樹

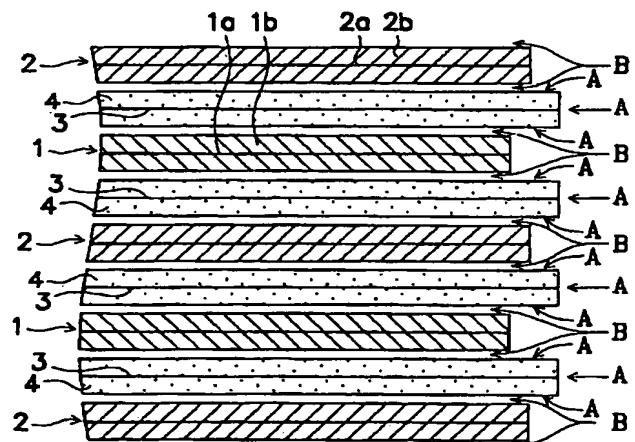
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セパレータ3の両面に形成した高分子層4に電解液を含浸させた後に加熱圧迫して正極1と負極2の間の接着を行うことにより、電解液が迅速に含浸され製造も容易になる非水電解質電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 セパレータ3の両面に高分子層4を形成する高分子層形成工程と、この高分子層形成工程で得られた正極、負極およびセパレータを積層することにより発電要素を作製する発電要素作製工程と、この発電要素を電池ケースに収納し、電池ケース内に電解液を注入して密閉することにより電池を作製する電池作製工程と、この電池を加熱した後に冷却し、少なくとも冷却時に電池ケースを圧迫する圧迫工程とを備えた構成とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正負いずれか若しくは双方の電極及び／又はセパレータの両面若しくは片面に高分子層を形成する高分子層形成工程と、前記高分子層形成工程で得られた正極、負極およびセパレータを積層し又は巻回することにより発電要素を作製する発電要素作製工程と、この発電要素を電池ケースに収納し、電池ケース内に電解液を注入して密閉することにより電池を作製する電池作製工程と、この電池を加熱した後に冷却し、少なくとも冷却時に電池ケースを圧迫する圧迫工程とを備えたことを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項2】 前記圧迫工程が、電池作製工程で作製した電池を加熱した後に冷却すると共に、この加熱時と冷却時に電池ケースを圧迫するものであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項3】 前記圧迫工程における、加熱時の発電要素の最高温度が60℃以上、100℃以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電池等の非水電解質電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリマー電池は、正負の電極を、必要に応じてセパレータを介し、電解液を含浸させた高分子層で接着一体化した非水電解質電池である。このポリマー電池の従来の製造方法を以下に示す。

【0003】第1の製造方法は、まず高分子材料を溶剤に溶解して正負の電極やセパレータの表面に塗布し、これらの正負の電極をセパレータを介して積層したり巻回することにより発電要素を作製する。次に、この発電要素を乾燥させることにより、溶剤を蒸発させて高分子層を形成し電極やセパレータの間を接着する。そして、この発電要素を電池ケースに収納して電解液を注入することにより、電極やセパレータの間の高分子層に電解液を含浸させてポリマー電池とする。

【0004】第2の製造方法は、まず正負の電極間に高分子膜を配置して積層したり巻回することにより発電要素を作製する。次に、この発電要素を加熱することにより、高分子膜を熔融させて高分子層とし電極間を接着する。そして、この発電要素を電池ケースに収納して電解液を注入することにより、電極間の高分子層に電解液を含浸させてポリマー電池とする。なお、この場合、電極間にはセパレータを介在させてもよい。

【0005】第3の製造方法（特開平10-255849号公報に開示）は、支持体の表面上で作製し電解液を含浸させた高分子膜を正負の電極間に配置し、又は、正負いずれかの電極の表面上で作製し電解液を含浸させた高分子層に他方の電極を重ね合わせて、これらを積層し

たり巻回することにより発電要素を作製する。次に、この発電要素を加熱圧迫することにより、高分子膜や高分子層を不完全に熔融させて電極間を接着し、電池ケースに収納しポリマー電池とする。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来の第1の製造方法や第2の製造方法では、正負の電極の間を高分子層で接着した後に電解液を含浸させるので、この高分子層の広い両面が積層又は巻回された電極の表面に隙間なく密着することになり、電解液は、これらの電極間から露出した高分子層の端縁部にしか浸み込むことができない。このため、電解液が高分子層の中央部にまで広がって全体に含浸されるまでに長時間を要し、この間、予備充電等の次工程を実行できないので、電池の生産性が悪くなるという問題が生じていた。即ち、例えば図4に示すように、第1や第2の製造方法で、セパレータ3の両面に塗布された高分子層4により正極1と負極2の間が接着された後に電解液が注入されると、図示矢印Aに示すように、この電解液は、積層又は巻回された正極1と負極2の間から露出した高分子層4の端縁部にしか染み込むことができない。そして、正極1と負極2の活物質合剤にも、同様に端縁部からしか電解液が染み込まないようになる。

【0007】また、従来の第3の製造方法では、電解液を含浸させてゲル状となった高分子膜を搬送して電極間に配置したり、電解液を含浸させてゲル状となった高分子層を形成した電極を搬送して他方の電極と重ね合わせて、これらを積層したり巻回する作業が容易ではなくなり、製造が困難になるという問題があった。しかも、電解液の注入量が高分子層や高分子膜への含浸量で決まるために、常に一定量の電解液を注液することができないという問題もあった。さらに、電極間にセパレータを介在させないので、電池の内部短絡が発生し易くなるという問題も発生していた。

【0008】本発明は、かかる事情に対処するためになされたものであり、電解液を注入した後に加熱圧迫して高分子層による電極間の接着を行うことにより、電解液が迅速に含浸され製造も容易となる非水電解質電池の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の非水電解質電池の製造方法は、正負いずれか若しくは双方の電極及び／又はセパレータの両面若しくは片面に高分子層を形成する高分子層形成工程と、前記高分子層形成工程で得られた正極、負極およびセパレータを積層し又は巻回することにより発電要素を作製する発電要素作製工程と、この発電要素を電池ケースに収納し、電池ケース内に電解液を注入して密閉することにより電池を作製する電池作製工程と、この電池を加熱した後に冷却し、少なくとも冷却時に電池ケースを圧迫する圧迫工程とを備えたこと

を特徴とする。

【0010】請求項1の発明によれば、発電要素作製工程では、高分子層が電極やセパレータの表面にのみ形成された状態で発電要素の積層や巻回が行われるので、電極やセパレータと高分子層との間に隙間が生じる。例えば、セパレータの両面に高分子層を形成した場合、この高分子層と正負の電極との間に隙間が生じることになり、正負の電極の両面に高分子層を形成した場合にも、この高分子層とセパレータとの間に隙間が生じる。さらに、正負の電極とセパレータの両面全てに高分子層を形成した場合であっても、これらの高分子層の間に隙間が生じる。そして、電池作製工程では、この発電要素に電解液を注入するので、高分子層と電極等との間の隙間を通して毛細管現象により電解液が発電要素の中心部にまで入り込み、これらの高分子層や電極の表面全体から内部に迅速に含浸されることができるようになる。このようにして電解液が含浸された高分子層は、加熱圧迫工程で電池ケース自体を加熱して圧迫することにより、膨潤又は半熔融状態となり、電極等との間を接着し隙間を埋めることができる。また、この加熱圧迫工程は、電池ケースを密閉した状態で行うので、加熱時に電解液等がガスが発生したとしても、外部に放出されることがなく、安全に製造を行うことができるようになる。なお、この高分子層は、加熱によって膨潤又は半熔融してから圧迫すればよいので、少なくとも冷却時に電池ケースを圧迫すれば足りる。

【0011】しかも、電極やセパレータは、高分子層に電解液を含浸させていない状態で積層や巻回が行われるので、ゲル状の高分子層を取り扱う場合のように製造が困難になるようなこともなくなる。また、電解液は、電池ケース内に所定量を注入することができるので、この電解液の注入量にバラツキが生じるようなこともなくなる。さらに、電極間にセパレータを介在させるので、電池の内部短絡も発生し難くなる。

【0012】請求項2の非水電解質電池の製造方法は、前記圧迫工程が、電池作製工程で作製した電池を加熱した後に冷却すると共に、この加熱時と冷却時に電池ケースを圧迫するものであることを特徴とする。

【0013】請求項2の発明によれば、加熱圧迫工程において、冷却時だけでなく、加熱時から電池ケースを圧迫するので、高分子層と電極等との間の隙間を確実に埋めて接着を行うことができるようになる。

【0014】請求項3の非水電解質電池の製造方法は、前記圧迫工程における、加熱時の発電要素の最高温度が60℃以上、100℃以下であることを特徴とする。

【0015】請求項3の発明によれば、加熱圧迫工程における加熱温度が60℃～100℃の範囲内となるので、高分子層を最適な温度で加熱し膨潤又は半熔融させて電極等との接着を行うことができるようになる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【0017】図1は本発明の一実施形態を示すものであって、図1は両面に高分子層を形成したセパレータを介して正極と負極を積層した発電要素の部分拡大縦断面図である。なお、図4に示した従来例と同様の機能を有する構成部材には同じ番号を付記する。

【0018】本実施形態は、積層型のポリマー電池について説明する。このポリマー電池の発電要素は、図1に示すように、正極1と負極2をセパレータ3を介して積層したものである。正極1は、アルミニウム箔等の正極基材1aの両面にコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウム等の正極活性物質を含む正極合剤1bを担持させたものであり、負極2は、銅箔等の負極基材2aにグラファイト等の負極活性物質を含む負極合剤2bを担持させたものである。また、セパレータ3は、ここでは微多孔構造を有するポリオレフィンフィルム等を用いる。

【0019】本実施形態のポリマー電池の製造方法では、セパレータ3の両面に高分子層4を形成する場合について説明する。高分子層4は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリヘキサフルオロプロピレン(PHFP)若しくはポリテトラフルオロエタン(PTFE)若しくはこれらいずれかの共重合体、又は、ポリアクリロニトリル(PAN)、スチレン-ブタジエン系ゴム、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の高分子材料からなる樹脂層であり、多孔性を有するように形成することが好ましい。このような高分子層4は、高分子材料を溶剤に溶解してセパレータ3の表面に塗布し、この溶剤を蒸発させることにより形成する(高分子層形成工程)。

【0020】上記高分子層4を形成したセパレータ3を正極1と負極2との間にそれぞれ介在させて積層することにより発電要素を作製する(発電要素作製工程)。この際、セパレータ3の両面の高分子層4は、溶剤が蒸発して乾燥しているので、作業上の取り扱いが面倒になるようなことはない。この発電要素作製工程では、正極1と負極2が単にセパレータ3を介して重ね合わされているだけであるため、高分子層4と正極1や負極2との間には、図示のようにわずかな隙間が生じている。

【0021】上記発電要素は、図示しない電池ケースに収納され、この電池ケース内に電解液を注入して密閉する(電池作製工程)。電池ケースは、金属や樹脂等からなる電池缶や電池容器に蓋を溶接し、接着し又は熱溶着等により取り付けただのもであってもよいし、金属箔の両面に樹脂フィルムをラミネートしたラミネートフィルムを袋状にし、開口部を熱溶着したようなもの等を用いることもできる。電解液は、リチウム塩等を有機溶媒で溶解した非水電解液である。この電解液は、通常は常圧の環境下において注液を行なう。また、電池ケースを減圧状態の環境において注液を行なうこともできる。さらに、注液した後、電池ケースをほぼ減圧状態の環境にお

いて、電解液の含浸を促進することもできる。発電要素を収納し電解液を注入した電池ケースは、蓋やラミネートフィルム等の注液口を封口することにより内部を密閉する。なお、この電池作製工程では、電解液の注入後に、発電要素を3.6V/セル以上まで充電する予備充電を行うこともできる。このような予備充電を行うと、高分子層4との接着を行う前に負極2に皮膜が確実に生成されるので、電池のサイクル特性の向上と安全性の向上を図ることができるようになる。ただし、この予備充電ではガスが発生する場合があるので、電池ケースの密閉前に充電を行うことが好ましい。

【0022】上記電池作製工程で電池ケース内に電解液が注入されると、図1の矢印Aに示すように、この電解液が正極1と負極2の間から露出した高分子層4の端縁部に染み込むだけでなく、図1の矢印Bに示すように、高分子層4と正極1や負極2との間の隙間に入り込み、毛細管現象によって発電要素の中央部にまで達して、この高分子層4の表面全体から層内に染み込むようになる。また、正極1の正極合剤1bと負極2の負極合剤2bにも、同様に端縁部と表面全体から電解液が染み込むようになる。

【0023】上記電池作製工程で作製されたポリマー電池は、一旦加熱した後に冷却を行うと共に、少なくとも冷却時に電池ケースを圧迫する（加熱圧迫工程）。ポリマー電池を加熱すると、電池ケース内に収納された発電要素の高分子層4が膨潤又は半溶融し、冷却すると、この高分子層4が固化又はゲルの状態に戻る。また、この冷却の際に電池ケースを圧迫すると、膨潤又は半溶融した高分子層4が向かい合う正極1や負極2の表面に密着し、固化又はゲルの状態に戻って接着する。電池ケースの圧迫は、本実施形態のように積層型の発電要素を用いる場合には、積層方向の両側から挟み込むように行うことが好ましい。また、巻回型の発電要素の場合には、周側面の全体を中心軸方向に圧迫することが好ましい。なお、冷却時だけでなく、加熱時にもこの電池ケースを圧迫するようにしてもよい。このように加熱時にも圧迫を加えれば、加熱途上で溶融軟化した高分子層4を正極1や負極2の表面に押し付けることができるので、これらの間の隙間を確実に埋めて接着を行うことができるようになる。

【0024】上記加熱圧迫工程における加熱は、ポリマー電池の発電要素全体の最高温度が60°C以上、100°C以下の範囲内となるように行うのが最適である。加熱温度が60°C未満では、高分子層4が接着に十分なほどの溶融状態に達しない。これに対して、加熱温度が100°Cより高いと、高分子層4が溶融し過ぎて、多孔質の高分子層4であればこの多孔性が損なわれたり、正極1と負極2の間から溶け出すおそれが生じる。しかも、さらに高温になると、高分子層4や電解液等からガスが発生して電池ケースが膨張する等の不都合も発

生するようになる。また、加熱時間は、接着を確実に十分なものとするために、5分以上、5時間未満が適当である。さらに、加熱時の昇温速度は、0.01°C/秒以上であることが好ましく、50°Cまでの冷却時の降温速度は、0.005°C/秒以上であることが好ましい。高温の状態を長時間保つと、高分子層4や電解液等が変質したりガスを発生するおそれがあるからである。ただし、冷却時に50°C以下の温度まで低下すれば、接着は確実に行われるので、さらに50°C以下の温度まで急冷することにより、工程に要する時間を短縮することができる。

【0025】以上説明したように、本実施形態のポリマー電池の製造方法によれば、電池作製工程で電池ケース内に電解液を注入すると、高分子層4と正極1や負極2との間の隙間からこの電解液が発電要素の中央部にまで入り込み、これらの高分子層4と正極1や負極2の表面全体から内部に迅速に含浸させることができるようになる。このため、電解液が発電要素の内部に十分に含浸されるまでの待ち時間が短くて済むので、ポリマー電池の生産性を高めることができるようになる。また、このポリマー電池は、電池ケースを密閉した後に、加熱圧迫工程によって高分子層4の接着のための加熱を行うので、この加熱によって電解液等がガスを発生したとしても、電池ケースの外部に放出されることがなくなり、安全に製造を行うことができるようになる。

【0026】しかも、発電要素作製工程では、セパレータ3の両面に形成された高分子層4に電解液が含浸されていない状態で積層作業が行われるので、ゲル状の高分子層4を取り扱う場合のように製造が困難になるようなこともなくなる。また、電池作製工程では、電池ケース内に所定量の電解液を注入することができるので、この電解液の注入量にバラツキが生じるようなこともなくなる。さらに、このポリマー電池は、正極1と負極2の間にセパレータ3を介在させるので、電池の内部短絡も発生し難くなる。

【0027】なお、上記実施形態では、高分子層4をセパレータ3に形成する場合について説明したが、正極1や負極2のいずれか又は双方に形成するようにしてもよく、これら正極1や負極2とセパレータ3の全てに形成することもできる。

【0028】また、上記実施形態では、積層型の発電要素を備えたポリマー電池について説明したが、巻回型の発電要素を備えたポリマー電池にも同様に実施可能である。さらに、セパレータ3を介した正極1と負極2を高分子層4によって接着する発電要素を備えた電池であれば、ポリマー電池以外の非水電解質電池にも同様に実施可能である。

【0029】

【実施例】次に、本発明を好適な実施例にもとづき説明する。

10

20

30

40

50

【0030】【実施例1～11】本発明になる非水電解質二次電池は、正極板とセパレータと負極板とからなる長円形巻回型発電要素が非水系の電解液（図示省略）とともに金属ラミネート樹脂フィルムを熱溶着してなる金属ラミネート樹脂フィルムケースに収納されたものであり、その外観を図2に示す。図2において、11は発電要素、12は電池ケース、13は電池ケースの溶着部、14は正極端子、15は負極端子である。

【0031】正極活物質にはリチウムコバルト複合酸化物を用いた。正極板は集電体に上記のリチウムコバルト複合酸化物が活物質として保持したものである。集電体は厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔を用いた。正極板は、結着剤であるPVDF 6wt%と導電剤であるアセチレンブラック 4wt%とを活物質 90wt%とともに混合し、適宜N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製した後、その集電体材料の両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0032】負極板は、集電体の両面に、ホスト物質としてのグラファイト（黒鉛）92wt%と結着剤としてのPVDF 8wt%とを混合し、適宜N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製したものを塗布、乾燥することによって製作した。負極板の集電体は、厚さ15 $\mu$ mの銅箔を用いた。

【0033】これらの正極板と負極板を、正極板が厚さ150 $\mu$ m、幅48mm、負極板が厚さ160 $\mu$ m、幅49mmなるようにプレス加工および成形し、正極板及び負極板にそれぞれリード端子を溶接して本発明になる非水電解質二次電池用の正極板および負極板を得た。

【0034】セパレータには厚みが20 $\mu$ mのポリエチレン微多孔膜の表面に、多孔性のPVDF-HFP共重合体層を両面にそれぞれ5 $\mu$ mずつ形成したものをを用いた。ポリエチレン微多孔膜の表面に多孔性のPVDF-HFP共重合体を形成する方法としては、PVDF-HFP共重合体を溶解させたNMP溶液をポリエチレン微多孔膜に塗布した後、精製水中に浸漬してポリマー溶液中のNMPを除去し精製水と置換させることによって多孔化を行った。その後、60 $^{\circ}$ Cで乾燥させることにより表面に多孔性のPVDF-HFP共重合体層を有するポリエチレン微多孔膜を得た。ここで、多孔性PVDF-HFP共重合体の塗布量は10g/m<sup>2</sup>とした。

【0035】これらの正極板、負極板およびセパレータを正極板-セパレータ-負極板-セパレータの順に重ね合わせてポリエチレン製の長形状の巻芯を中心として、長辺が発電要素の巻回中心軸と平行になるよう、その周囲に長円渦状に巻回して、50 $\times$ 35 $\times$ 3mmの大きさの発電要素とした。

【0036】そして、電極の絶縁部分をポリエチレンからなる巻き止め用テープで電極幅に相当する長さを、巻回中心軸と平行な発電要素側壁部分に貼り付け、発電要素を巻き止め固定した。

【0037】これをあらかじめ深絞り加工をした金属ラミネート樹脂フィルムケースの凹面に、長円形巻回型発電要素を収納し、リード端子側および側面の一端を熱溶着して袋状とし、溶着していないケースの開口部から、電解液を各電極とセパレータが十分湿潤し、発電要素外にフリーな電解液が存在しない量を真空注液した。

【0038】電解液には、LiPF<sub>6</sub>を1mol/l含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝4：6（体積比）の混合液とした。

【0039】その後、金属ラミネート樹脂フィルムの開口部を真空に引きながら熱溶着することにより封口した。

【0040】得られた電池を図3に示した電池圧迫ジグを用いて、表1に示した各圧迫力で圧迫しながら、それぞれの温度の恒温槽中に30分間放置した。なお、図3において、21は電池、22は圧縮バネ、23はSUS板である。その後、表1に示した圧迫力で圧迫したまま30分間かけて室温まで冷却した。以上のようにして、本発明になる定格容量500mAhの非水電解質二次電池A1～A11を試作した。

【0041】【実施例12】実施例12は、圧迫工程において、加熱時は圧迫をおこなわずに、冷却時のみ0.1MPa/cm<sup>2</sup>の圧迫力で圧迫しながら冷却したこと以外は実施例1と同様の構成要素および作成方法で製作した非水電解質二次電池である。またこの電池をA12とした。

【0042】【比較例1】比較例1は、圧迫工程において、加熱時は0.1MPa/cm<sup>2</sup>の圧迫力で圧迫をおこなったが、冷却時は圧迫せずに冷却したこと以外は実施例1と同様の構成要素および作製方法で製作した非水電解質二次電池である。またこの電池をA13とした。

【0043】【比較例2】比較例2は、圧迫工程において、加熱時および冷却時も圧迫をおこなわなかったこと以外は実施例1～11と同様の構成要素および作製方法で製作した非水電解質二次電池である。またこの電池をA14とした。

【0044】【比較例3】以下に比較例3の製造方法を示す。正負極板には実施例1～11と同じものを用いた。セパレータには、ポリエチレン微多孔膜を用いた。この、ポリエチレン微多孔膜上に、PVDF-HFP共重合体を溶解させたNMP溶液を塗布した後、ポリマー溶液が乾燥する前に、正極板と負極板をそれぞれ正極板、隔離体、負極板の順に重ね合わせ、ポリエチレン製の長形状の巻芯を中心として、長辺が発電要素の巻回中心軸と平行になるよう、その周囲に長円渦状に巻回した。得られた発電要素を図3に示した圧迫ジグを用いて0.1MPa/cm<sup>2</sup>の圧迫力で圧迫しながら、80 $^{\circ}$ Cで5時間乾燥させることにより、NMPを除去し、正極板と隔離体および負極板と隔離体間をPVDF-HFP共重合体で接合させた。

【0045】これを実施例1と同様に、金属ラミネート樹脂フィルムケースに発電要素を収納し、電解液を注液したのち、金属ラミネート樹脂フィルムの開口部を封口し、比較例3の非水電解質電池を作製した。この電池をB1とした。

【0046】〔比較例4〕

【0047】以下に比較例4の製造方法を示す。正負極板には実施例1と同じものを用いた。セパレータには、PVDF-HFP共重合体の多孔性高分子膜を用いた。この多孔性高分子膜と正負極板をそれぞれ正極板—セパレータ—負極板の順に重ね合わせ、ポリエチレン製の長方形の巻芯を中心として、長辺が発電要素の巻回中心軸と平行になるよう、その周囲に長円渦状に巻回した。得られた発電要素を図3に示した圧迫ジグを用いて0.1MPa/cm<sup>2</sup>の圧迫力で圧迫しながら、PVDF-HFP共重合体の融点である145°Cまで加熱して、高分子膜を融解させたのち、冷却することにより、正負極間を高分子層で接着した発電要素を得た。

【0048】これを実施例1と同様に、金属ラミネート樹脂フィルムケースに発電要素を収納し、電解液を注液したのち、金属ラミネート樹脂フィルムの開口部を封口し、比較例4の非水電解質電池を作製した。この電池を

B2とした。

【0049】そこで、電解液の含浸性および極板間の接着性の確認をおこなった。得られた非水電解質二次電池を解体し、電解液が極板の全面に含浸されているか（電解液の含浸性）、および正極板—セパレータ間および負極板—セパレータ間が高分子層によって接着されているか（接着性）の確認をおこなった。その結果を、表1に示す。また比較例3、4については、注液から解体調査までの時間が実施例と同じになるように、封口後に1時間放置した後、解体調査をおこなった。

【0050】なお、電解液の浸透性については、電解液に濡れていない極板の面積が全極板面積の20%以上の場合を×、濡れていない面積が20%未満だが一部に濡れていない箇所がある場合を△、全面積が濡れている場合を○とした。また、極板間の接着性については、全く接着していない場合を×、極板面積の60%未満が接着されている場合を△、60%以上90%未満が接着されている場合を○、90%以上接着されている場合を◎とした。

【0051】

〔表1〕

電池 記号	接着方式	加熱時		冷却時	電解液 の 浸透性	接着性
		圧迫力 MPa/cm <sup>2</sup>	温度 ℃	圧迫力 MPa/cm <sup>2</sup>		
A1	圧迫加熱式	0.1	50	1	○	×
A2	圧迫加熱式	0.1	60	1	○	△
A3	圧迫加熱式	0.1	70	1	○	○
A4	圧迫加熱式	0.1	80	1	○	◎
A5	圧迫加熱式	0.1	90	1	○	◎
A6	圧迫加熱式	0.1	100	1	○	◎
A7	圧迫加熱式	0.1	110	1	○	◎
A8	圧迫加熱式	0.01	90	0.1	○	△
A9	圧迫加熱式	0.03	90	0.3	○	○
A10	圧迫加熱式	0.05	90	0.5	○	○
A11	圧迫加熱式	0.5	90	5	○	◎
A12	圧迫加熱式	圧迫無し	90	1	○	◎
A13	圧迫加熱式	0.1	90	圧迫無し	○	△
A14	圧迫加熱式	圧迫無し	90	圧迫無し	○	×
B1	溶媒除去式	—	—	—	×	◎
B2	溶媒溶着式	—	—	—	×	◎

以上の結果から、本発明の製造方法は、電極やセパレータと高分子層との接着をおこなう前に、電解液の注入をおこなうので、電解液を発電要素の内部に迅速に含浸させることができる。また、冷却時に圧迫をおこなうことによって、良好に接着させることができる。また、圧迫時の圧迫力は、0.03MPa/cm<sup>2</sup>以上とすることが好ましい。また、圧迫時の加熱温度は60°C以上とすることが好ましい。

【0052】

〔発明の効果〕以上の説明から明らかなように、本発明の非水電解質電池の製造方法によれば、電極やセパレータと高分子層との接着を行う前に電解液の注入を行うので、この高分子層と電極等との隙間から電解液を入り込ませて発電要素の内部に迅速に含浸させることができるようになる。また、電池ケースを密閉した状態で、高分子層の接着のための加熱圧迫を行うので、ガスの放出のおそれなくなり、安全に製造を行うことができるよう

【0053】しかも、電池ケース内には、所定量の電解液を注入することができるので、この電解液の注入量にバラツキが生じるようなことがなくなる。また、電極間にセパレータを介在させるので、電池の内部短絡も発生し難くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態を示すものであって、両面に高分子層を形成したセパレータを介して正極と負極を積層した発電要素の部分拡大縦断面図である。

【図2】本発明の実施例を示すものであって、非水電解質電池の外観を示す図である。

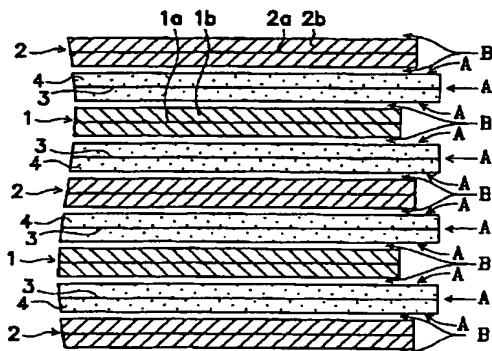
【図3】本発明の実施例を示すものであって、電池圧迫ジクを示す図である。

【図4】従来例を示すものであって、両面に高分子層を形成したセパレータを介して正極と負極を積層し接着した発電要素の部分拡大縦断面図である。

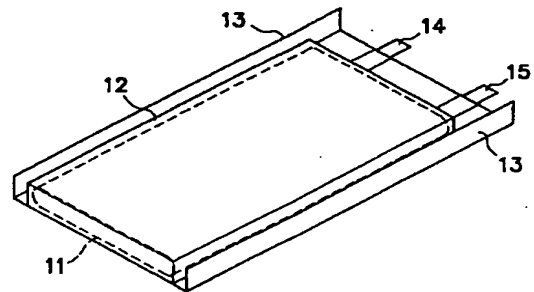
【符号の説明】

- |   |       |
|---|-------|
| 1 | 正極    |
| 2 | 負極    |
| 3 | セパレータ |
| 4 | 高分子層  |

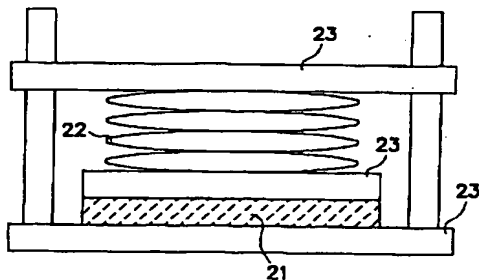
【図1】



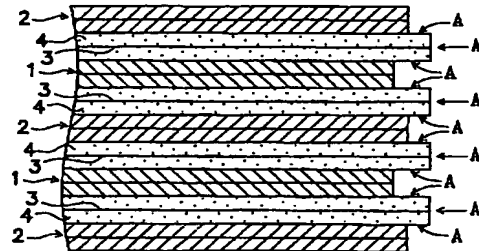
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM05  
AM07 BJ12 BJ14 BJ22 CJ02  
CJ03 CJ07 CJ13 DJ02 DJ04  
HJ14